

展 望

进一步研究讨论衰减系数的某些极值，在上面的评述中省略掉了。在1、2、3、7号地区的衰减系数的置信区间已经包含了一种迹象。它们比其它地区有着较大的置信区间。从地质角度看，这些地区的特征是有强烈的构造错动，因而

使不同电阻率和充电率的岩石在垂直界面相互接触。显然，电阻率和充电率的突然变化，将使衰减系数置信区间拉大或使IP衰减曲线的形状发生畸变。

刘德馨译自 *Geophysical Prospecting*,
1981, Vol. 29, No. 2

燕樵校

试论砷的地球化学找矿意义

邹同熙

砷属于微量元素，但在地壳中分布较广。它在多种类型的金属矿床中，尤其在硫化物中比较富集。由于砷具有多价性、活泼性和挥发性，遂能成为多种内生矿床许多矿种的地球化学找矿标志。砷又往往呈矿床前缘晕元素出现，或在水平上构成矿区矿异常外带（表1及图1），因此，它常常是发现异常和找矿的重要指示元素。

国外各种矿床前缘晕元素* 表1

矿种	前缘晕元素					
多金属矿床	Ba	As	Sb	Ag	Cd	
铜矿床	Ba	As	Sb	Ag	Pb	Zn
汞矿床	As	Sb	Ba			
锡钨矿床	As	Sb	Ag	Pb	Zn	
金矿床	Ag	Hg	As	Sb	Pb	Zn

*此表转引自谢学锦编《区域化探》。

据以上资料看，在寻找深部隐伏矿体日益重要的现实情况下，研究利用砷来找矿，对扩大找矿范围、发展地球化学找矿理论，都是有实际意义的。

砷的地球化学性质

As，位于化学元素周期表中的第V族。由于它的电子层结构接近Ge和Se，故其化合物吸收电子形成阴离子倾向于它的左邻Ge族，具半金属性质并有以下特点：

多价性 砷的电负性很强(2.0)，外层具有五个价电子，获得三个电子形成稳定形式。对电子亲和能力强，当介质缺乏硫、氧时（属岩浆作用

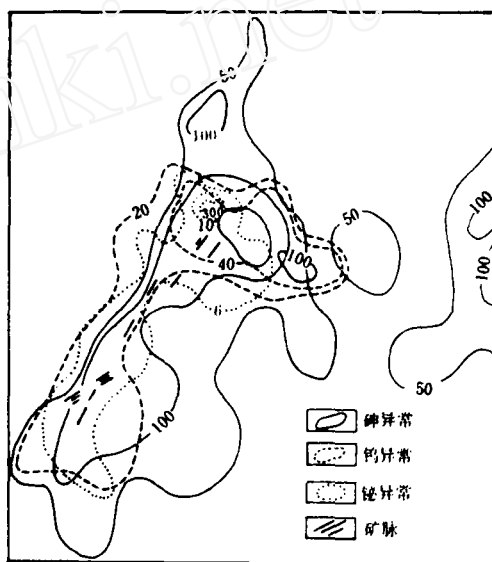
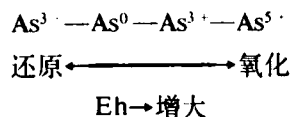


图1 湘中某夕卡岩型白钨矿床
次生晕异常示意
(据湖南省地质局区测队)

期高温低氧介质)，可获得三个电子，形成 As^{3-} （Ni、Co、Fe、Pt 砷化合物和砷化合物：毒砂 $FeAsS$ 、砷钴矿 $CoAsS$ 、辉砷镍矿 $NiAsS$ 、硫锑铁矿 $FeSbS$ 、红镍矿 $NiAs_{2-3}$ ）。反之，当硫、氧高时（属中—低温热液—近地表作用介质条件），则失去电子，表现为阳电性 As^{3+} [氧化物及氧盐类：砷华 As_2O_3 、白砷矿 As_2O_3 、亚砷酸锰矿 $Mn_3(AsO_3)_2$ 和硫化物硫盐类的雌黄 As_2S_3 、雄黄 As_2S_3]。当介质氧化还原电位提高，进一步即氧化成 As^{5+} （属表生作用介质条件），即形成 As_2O_5

及AsO₄³⁻化合物,如臭葱石(FeAsO₄·2H₂O)。

因此,砷的价态由负→正转变,决定于氧化还原电位(Eh),在一定条件下也必然出现As⁰,这也是砷在自然界存在的主要形式之一,其变化为:



活泼性 基于砷的多价性特点,其化学性质也是较活泼的,即砷原子容易获得和失去电子而形成多种砷的化合物。砷的四种价态,广泛存在于自然界,变化繁多。譬如,自然砷As⁰在自然界不稳定,极易参加化学反应;在氧化条件下容易

氧化成高价。As⁵⁺是最不稳定的离子,易氧化形成(AsO₄)³⁻,溶解度高,在氧化带有较强的迁移能力,当遇到极性强的阳离子,如Fe³⁺、Cu²⁺、Pb²⁺则形成难溶的化合物沉淀固定。因此,砷在自然界存在于多达一百二十余种矿物中。

挥发性 As⁰由100℃慢慢增温到616℃时,可以全部升华;砷的化合物(如AsCl、As₂O₃、AsS)一般在300℃挥发。因此,砷类似汞那样具有较强的挥发能力,它能以非离子状呈气态搬运(如火山升华),或在伟晶岩、夕卡岩、热液矿脉形成时,与岩石、地下水冷却接触,化合反应形成各种化合物。砷的活动作用、条件、形成矿物,可列表说明(表2)。

表 2

价 状 态		As ³⁻	As ⁰	As ³⁺	As ⁵⁺
形成条件		岩浆硫化物—高中温热液	高—中温热液(有时岩浆)	中—低温热液—地表	地 表
形成矿物		砷铂矿、毒砂、斜方砷银矿	自然砷、砷锑矿	雄黄、雌黄、砷硫酸盐类、砷华	臭 葱 石
共生元素		Fe, Co, Ni, Bi, Cu	Sb, As	Cu, Pb, Ag, Hg, Sb	Fe, Pb, Bi
介 质 条 件	氧	低 ←————→ 高			
	硫	高 ←————→ 低			

湖南某区砷的地球化学分析

一、砷在各种地质体中的分配

1. 砷在地层中的分配 该区出露的地层为上泥盆统一上二叠统。砷的含量在地层中由老到新逐次降低,其中岳麓山组、孟公坳组上段和测水组则相对偏高。

2. 砷在岩石中的分配 从岩石类型看,沉积岩含砷低于岩浆岩;沉积岩中之泥质碎屑岩的含砷量相对偏高,含锰硅质岩类中含砷偏低;岩浆岩中的砷含量,随时间及副矿物石榴石的增多而增高,具有演化特点,呈隐伏状晚期花岗岩中丰度最高,碱性流纹斑岩和煌斑岩中次之,形成最早的英安质流纹斑岩与沉积岩基本相近。

3. 砷在矿石中的分配 一般在硫化物矿石中的砷,含量比岩石中的高2~40倍。其中毒砂、黄

铁矿—铅锌矿石最高(650ppm),再就是非沉积型锰矿(柳塘岭的)含砷量特别高(882ppm)。

4. 砷在单矿物中的分配 ①在岩体内的单矿物中:在岩浆岩的单矿物里,以毒砂含砷最高,黄铁矿及萤石中次之,锡石和锆石中也含少量砷,白钨矿、黑云母、白云母中含量更少些。这些矿物都存在于较晚的岩浆岩中,在同一矿物(如黄铁矿)中,砷含量在晚期的岩体内递增,这也说明砷含量在岩浆岩中随时间而演化的特点。②在矿床内的单矿物中:砷主要存在于砷化物毒砂和硫化物黄铁矿、黄铜矿及方铅矿、闪锌矿中,其次是在夕卡岩矿物中。砷也具演化特点,其含量随着热液演化活动而不断增加,特别是当进入硫化物时期就更为显著(表3)。

二、砷的分布特征

1. 区域分布 本区砷的分布,呈北东向带状

矿床单矿物砷含量表

表 3

H 矿 区					B 矿 区 *							
成 矿 期	矿 物	样品数	As (ppm)		成 矿 期	矿 物	样品数	As (ppm)				
夕 卡 岩 期	早 期	石榴石	12	33.4	夕 卡 岩 期	早 期	透辉石	3	21.5			
		透辉石	6	72			钙铁榴石	3	169.8			
		钙铁辉石	5	18.8			石榴石	3	100			
		细晶磁铁矿	10	11.1		晚 期	透闪石	1	100			
		粗晶磁铁矿	8	6.9			绿帘石	1	100			
		磁铁矿	11	6.1			金云母	1	100			
	晚 期	萤石	1	200	石 英 — 硫 化 物 期	钨 钼 铋 矿 化	辉钼矿	2	807.3			
		方解石	6	59.1				白钨矿	1	100		
		石榴石	6	20.1		铜 矿 化	黄 铜 矿	3	1585			
		萤石	8	400						黄 铁 矿	8	1172
		白钨矿	1	35			铅 锌 矿 化	浅色闪锌矿	2			
		绿帘石	2	41.8				深色闪锌矿	2	2517		
金云母	3	35.6	方铅矿	5	2818							
方解石	3	35.6	方铅矿	1	5408							
石 英 — 硫 化 物 期	石英	4	6	石 英 — 硫 化 物 期	铜 矿 化	黄 铜 矿	3	1585				
	萤石	4	1656						铅 锌 矿 化	方 铅 矿	1	5408
	毒砂	9	100.00									
	磁黄铁矿	3	36									
	闪锌矿	54	7.1									
	方铅矿	18	5									
	方解石	4	55.6									
	黄铁矿	14	539.5									
石膏	1	200										

* 系采用光谱分析, 灵敏度不够, 低含量可能偏高

伸延, 为区域元素组合分带之外带。区域砷的分布, 反映了区域岩浆活动与构造活动的区域地质背景。

2. 砷的地球化学分布趋势 本区砷的分布趋势, 具有沿构造线展布的特点, 蛇状“S”形构造反映明显; 已知矿床均为砷的趋势中心。从全区看, 砷的趋势中心位于两组断裂构造交叉处, 呈似等距网格状形式摆布, 反映了区内控岩、控矿的构造特点。

三、矿床地球化学异常的特点

在本区已知的矿床中, 均有与Pb、Zn、Cu、Mo、W等相伴的As异常存在。例如H矿区夕卡岩型铁铅锌多金属矿床, As与Pb、Zn、Cu、Ag、Bi、Mo、Be、Sb、F等组成矿异常组合, 并与Ag、Sb形成前缘晕, 分散距大于110米; B矿区夕卡岩型铜钼铅锌多金属矿床, As与Cu、Pb、Zn、Mo、Sb、Sn等组成矿异常组合, 同时As又

构成铜矿体的前缘晕; 大坊热液型铅锌银矿床, As与Pb、Zn、Ag、Sb、Mo、Bi等组成矿异常

从H矿区和B矿两个矿床可见, 岩体以超覆状出露地表, 矿体则呈隐伏状产于岩体中, 或超覆接触部位。大坊矿床灰岩中砷含量小于20ppm, 花岗闪长斑岩中为34.5ppm, 蚀变岩体中可达648ppm。H矿区岩浆岩中砷含量为25.7ppm, 较沉积岩中的砷含量(6.9ppm)高三倍多, 沿岩体范围砷的原生地球化学异常为20~200ppm, 而相对应的次生异常为2000~3000ppm。这说明两个矿区岩体中砷的地球化学异常, 不仅有矿引起的, 也有岩体同生异常的叠加, 且表生作用又使之富集强化。所以, 由岩体引起的砷异常, 当砷值骤然增高, 就可能预示着在一定深度内有隐伏矿体存在(图2、3)。

四、引起砷异常的地质因素

1. 含矿地质体 区内已知矿床之矿体, 及近

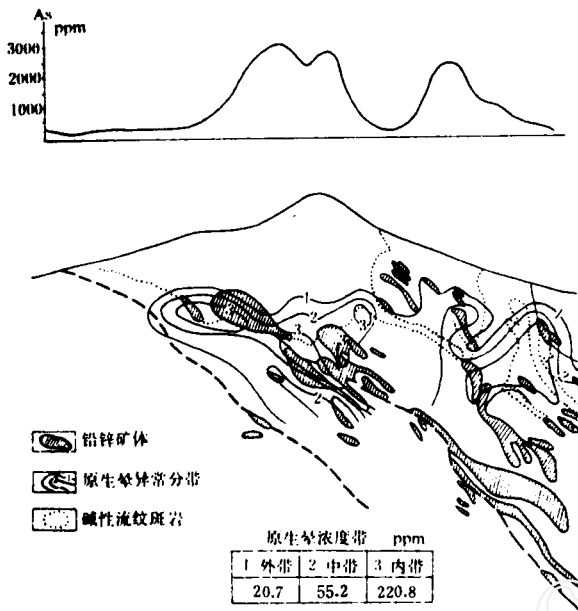


图2 H矿区1线综合剖面图

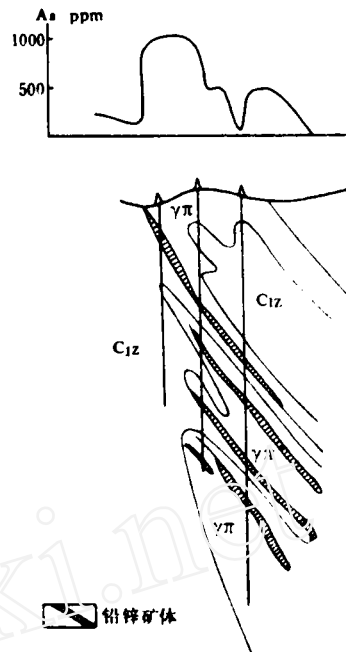


图3 大坊第3排线综合剖面图

矿体的蚀变，如夕卡岩化、黄铁矿化和各种金属矿化，均可引起异常。其规模、强度与含砷矿物的种类和数量以及矿床的剥蚀程度有关。

2. 非沉积型锰矿床 区内已知矿床附近有这类锰矿存在，一般视为热液型，构成内生多金属矿床的外带。在这类锰矿中，见有含砷矿物雄黄、雌黄，含砷有达304ppm者（柳塘岭、六合）。所以围绕锰矿，常有独立或与铅锌多金属矿相伴的砷异常。

3. 岩浆岩 据测定结果说明，在煌斑岩脉和晚期（特别是隐伏状）中酸性岩体中，含砷矿物数量增多。在这些岩体中如砷的丰度偏高或显著增高时，也可以引起砷的异常。

4. 断裂构造 沿区内大坊—猴子岭横断裂，有雄黄和雌黄矿化，且砷异常有沿断裂分布的趋势。这说明断裂构造是砷活动的有利场所，也是引起砷异常的因素之一。

由上可见，该区砷异常的引起，不只局限于多金属硫化物矿体，而与之有关联的锰矿床、岩浆岩体、断裂等控矿地质因素，都能引起砷异常。

五、砷异常形成机理的探索

据砷的地球化学特征，结合成矿地质作用，

对砷异常形成的机理有如下认识：

岩浆期 区内地层为泥质碎屑岩，砷含量略微偏高，因而本区地层很难提供充分的砷的物质来源。在早期岩浆硅酸盐熔融体中，砷以微量挥发份气态存在，不易进入硅氧四面体的晶格中，同时含砷硫化物和砷化物也不可能析出，因而岩浆早期不可能形成明显的砷的同生地球化学异常。但当岩浆侵入（或喷出）与围岩接触时，砷以少量挥发份与空气及自由氧发生化合反应，砷能以非离子状或氧化物形式于沉积岩中存在，形成微弱低缓的地球化学异常。继岩浆活动之后，随着冷凝固晶、成岩演化和自变质作用，含砷重矿化剂挥发份、副矿物石榴石（其含砷量为20~100 ppm）不断增多，开始析出含砷硫化物的独立矿物，特别是当上覆地层使早期岩相固结被阻时，使残留岩浆源向下移动，同时，石榴石的 Si^{4+} （离子半径0.41 Å）被 As^{5+} （离子半径0.47 Å）替换能力加强。因此岩浆中含砷量随时间和深度不断加强。所以，晚期岩体（特别是隐伏岩体）含砷量显著增高，成为含矿岩体的地球化学标志。

夕卡岩期 在高温碱性阶段，富砷的岩浆形成夕卡岩，其深度是不大的，这就更有利于 As^{5+}

进入石榴石的晶格中,随后有少量的含砷硫化物相继析出。所以,早期的夕卡岩也可能形成砷的同生地球化学异常。在夕卡岩晚期阶段,由于水蒸气压力作用,当温度降低时,则富含 OH^- , CO_2 。当早期夕卡岩矿物,如石榴石和辉石被交代形成含水的夕卡岩矿物时,氧的有效静电荷逐渐减弱,阳离子被吸引的能力减小,这更有利于砷离子进入含水夕卡岩矿物的晶格中(含砷量:绿帘石为41~400ppm,金云母为35~100ppm,透闪石为100ppm),同时硫化物的析出量也有所增加,因而晚期形成的复杂夕卡岩,砷的地球化学异常显著增强。

硫化物期 在晚期碱性阶段,含矿溶液大量聚集,随着物理化学条件的变化,大量硫砷化合物析出,沉淀形成矿体。部分含砷气液沿着构造裂隙和岩石的孔隙渗滤扩散,砷以矿物或非矿物的杂质,或呈离子状态,于矿体周围形成原生地球化学异常。由于砷具有活动能力极强的特点,当具备良好的构造空间时,常沿大的主断裂运移,而远矿体时,则以原子(自然砷、砷锑矿)或以低温氧化价态的形式(雄黄和雌黄)构成矿床外带,成为区域导矿的地球化学标志,显示有隐伏矿床存在或为含矿构造。

表生期 由于砷在表生作用条件下,易氧化,溶解度高,有较强的迁移能力及亲生物性,因而极性强的阳离子(Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+})和有机质以及粘土质,对砷有极强的沉淀固定和吸附能力,在表生条件下富集,使异常强化(异常强度可提高数十倍甚至百倍以上, H矿区即是如此)。但次生地球化学异常,会受景观地球化学条件的影响。

砷的找矿意义

一、直接的找矿意义

由于砷的多价性、活泼性、挥发性以及亲硫性等地球化学特点,多数内生矿床及近矿围岩蚀变,都有砷的重载体黄铁矿和其他硫化物矿物存在,以及有各种金属矿化、夕卡岩化等;多数金属矿床中,砷以最普遍常见元素与Cu、Ag、Pb、Zn、Cd、Hg、U、Sn、P、Sb、Bi、Mo、W、Fe、Co、Ni、Pt族等金属元素相伴,有砷元素

参与作用,形成砷和硫砷矿物,从而引起砷异常。上述湖南某区矿值(指矿床规模,据矿床储量数字化转换)与砷异常相关分析,相关系数为0.657(自由度=62,信度0.05=0.25),二者高度相关,又秩相关分析As量 $\geq 39\text{ppm}$ 相关系数最大。所以该区已知矿床均被圈定在As $\geq 59\text{ppm}$ 的异常范围内,这充分说明砷异常与矿的密切关系。此外,赣南产于浅变质岩的黑钨矿发现,砷在垂直面上含量与标高有关,总是富集在浅部,在水平上砷含量与钨呈显著的正相关,所以认为砷是钨的重要指示元素(见南京大学地质系资料)。又据山东冶金物探队资料,利用低值砷异常(10ppm),可圈定含金石英脉;中-高值砷异常与Cu、Pb、Zn、Ag相伴可圈定具工业价值的含金石英脉。可见,砷异常可能是许多类型和矿种矿床的直接指示标志。

二、间接的找矿意义

仍以上述湖南某区为例。我们对该区主要控矿因素进行了分析研究,说明这些因素与砷异常存在着不同程度的相关关系。这些控矿因素有:

1. 岩浆岩 岩浆侵入或喷出,与围岩接触时,砷以少量挥发分与空气和自由氧发生化合反应,As能以非离子状态或氧化态形式在外接触带形成微弱低缓的地球化学异常。另如前述湖南某矿区小岩体,以岩体发育程度(用面积百分比度量)和含成矿元素的丰度作为隐伏岩体存在的标志。据计算结果说明,砷与这两标志存在着密切联系。我们曾在该区成功地预测并发现了四个岩体,而且指出了可能再发现新岩体的部位。

2. 断裂构造 As在内生作用条件下比较活泼,进入构造空间可以迁移很远,特别是向上扩散连续发展很宽,因此As对构造的反应非常灵敏。如湖南某矿区,断裂构造是该区重要的控岩控矿地质因素,一般横向主断裂控制了岩带的展布,当与纵向主断裂交叉时,又控制了岩体的发育程度。这种地质条件也被砷异常明显地反映出来。另外湘中大乘山砷的趋势分析(据湖南省地质局物探队),圈定出一个与区域构造线(北北东)相斜交的北北西高值带。该区化探工作者认为,这预示着存在一个相应的北北西区域性潜伏断裂,

反映了深部热液矿化活动是找内生多金属矿床,特别是夕卡岩型多金属矿床的重要靶区。后来通过钻探工作,终于在分水坳找到了半隐伏的中-大型夕卡岩型白钨矿。

结 语

砷的地球化学特性,决定了砷有极强的迁移活动能力,具有较大的穿透性,与多种金属伴生,能够参与成矿过程中的多种条件下的多种地质作用,形成广泛的地球化学异常,直接指示矿体赋存位置和显示多种控矿地质信息。而表生富集,

又能使异常强化,因此砷是找矿最佳的重要指示元素。

微量的砷在岩浆侵入或喷出早期,与围岩接触可形成低缓异常,因此具有一定规模的岩株或岩基,外接触带常有砷的异常分布。随着时间演化,晚期岩体(尤其是隐伏岩体),砷量显著增加,异常浓度也有所提高。

与矿有关的砷异常,必须具有一定的强度和元素组合,才能直接指示有矿。利用砷所提供的地质信息,能反映出区域控岩、控矿的构式,并有可能发现岩体,指示含矿构造。

金的地球化学试样的采集与制备

近年来,许多冶金地质化探单位,在做金的分析时,遇到的一个突出问题是,野外供样量少、试样中金含量分布不匀与要求测定的金量极痕的矛盾。因此,如何能使金的地球化学试样的采集量、试样制备与基本满足测定要求的分析试样量三者合理的统一,乃是当前金的化探分析工作中亟待解决的问题。

在十多年前,当国外正大力开展金的地球化学勘查时,也曾遇到上述问题。有些化探工作者,对此进行调查、试验并作了报道,普遍认为金的化探试样采集重量、试样制备,以及送实验室试样的粒度与重量,是影响化探找金时合理评价的重要因素。为便于有关单位参考,现将国外某些地球化学家针对勘查不列颠哥伦比亚(加拿大西南部的省份——编者)所遇到的金的地球化学物料分析结果的矛盾现象,及为获得金的有实际意义的评价资料而进行的试验报道,摘译如下:

由于金在极低的品位就具有工业价值,而这种有工业价值的低品位的金,一般都极不均匀地分散在试样中。又因金比同样细粒的一般矿物、岩石的比重大,单颗粒金极易下沉离析,致使金成为所有元素中最难采集、分析的几种元素之一。

关于金的分析试样量对分析精度影响的研究,有过许多报道,有人作过以下假设:设一个试样每吨含5克金,如分布是均匀的,那么200克试样就应含有1毫克金。实际一般在砂金矿中,

采集一个含1毫克金的细粒的试样是普遍可遇到的。但如果这1毫克的金呈单颗细粒存在于试样中,那末,化学萃取法取5克样分析或火试金法取30克样分析,就无法具有代表性。即使金集中在40颗0.025毫克的金粒中,用5克试样也将有1/3以上的试样量不含金。因此要使每个分析试样中含有20颗金细粒,则金必须处理到每个细粒的微重达1微克多(或根据其细粒的形状,将金粒粉碎到0.05~0.10毫米的范围内)才行。显然,如果试样含有大量的“粗粒”金(即直径>0.1毫米的金粒),按一般的分析试样粒度要获得有意义的分析结果是成问题的。

为解决上述金粒分布不均匀的问题,一般采取三种方法,即①增加分析试样量,②减小金的粒度,③挑出粗粒金分别处理。对第一种增加试样量的方法,在技术上不难做到,但受经济核算的限制,在大面积找矿中,消耗的费用就嫌太多了。过去有的地球化学试样分析金,只用2克,有的分析人员则取5克,后来又取10克。多数专家认为用10克试样较切合实际。在管理严格的实验室中,北美通常采用1/2AT(AT—试金吨;1AT=29.166克)。五十年代末,南非有的矿山和地区,为提高分析精度,曾采用过2AT,但对更广的范围来说,这么大的试样量,是难以普遍采用的。

关于金的分析试样加工问题,用破碎和研磨